

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-257076

(43)Date of publication of application : 21.09.2001

(51)Int.Cl. H05B 33/14
C09K 11/06
H01L 33/00
H05B 33/22

(21)Application number : 2000-068363

(71)Applicant : TDK CORP
KIDO JUNJI

(22)Date of filing : 13.03.2000

(72)Inventor : KIDO JUNJI
EBISAWA AKIRA

(54) ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize an organic EL element which enables to achieve reliability of thermal stability and the like and high efficiency in the high brightness region at the same time by doping a triplet luminous material in an organic host material, particularly, in a non-conjugated unsaturated polymer.

SOLUTION: The organic EL element comprises a hole injecting electrode, an electron injecting electrode and a luminous layer composed of an organic host material and a dopant disposed between these electrodes. The above organic material is made of a non-conjugated unsaturated polymer material and the above dopant is made of an organic metal complex capable of phosphorescence from a triplet state and contains at least a metal ion belonging to the VII family of the Mendeleyev periodic table.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-257076
(P2001-257076A)

(43) 公開日 平成13年9月21日 (2001.9.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0 5 F 0 4 1
	6 8 0		6 8 0
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	A
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	C
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-68363(P2000-68363)

(22) 出願日 平成12年3月13日 (2000.3.13)

(71) 出願人 000003067
ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(71) 出願人 597011728
城戸 淳二
奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(72) 発明者 城戸 淳二
奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(72) 発明者 海老沢 晃
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865
弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 三重項発光材料を有機ホスト材料、特に非共役高分子中にドーピングすることにより、熱安定性等の信頼性、高輝度領域での高効率化を同時に可能とする有機EL素子を実現する。

【解決手段】 ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に有機ホスト材料とドーバントからなる発光層を有し、前記有機材料が非共役高分子材料であり、前記ドーバントは3重項状態からの燐光発光が可能な有機金属錯体であり、少なくともメンデレエフ周期律表のVIII族に属する金属イオンを含有する構成の有機EL素子とした。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に有機ホスト材料とドーパントからなる発光層を有し、

前記有機材料が非共役高分子材料であり、

前記ドーパントは三重項状態からの燐光発光が可能な有機金属錯体であり、少なくともメンデレエフ周期律表のVIII族に属する金属イオンを含有する有機EL素子。

【請求項 2】 前記ホスト材料は、カルバゾール基を有する請求項 1 の有機EL素子。

【請求項 3】 前記有機ホスト材料がホール輸送性を有する請求項 1 または 2 の有機EL素子。

【請求項 4】 前記金属イオンは、イリジウム、あるいは白金である請求項 1 ～ 3 のいずれかの有機EL素子。

【請求項 5】 前記有機ホスト材料のエネルギーギャップ (Eg) が 2.4 eV 以上である請求項 1 ～ 4 のいずれかの有機EL素子。

【請求項 6】 前記発光層と一方の電極との間には電極界面改質層を有する請求項 1 ～ 5 のいずれかの有機EL素子。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は有機材料を用い、エレクトロルミネッセンス (EL) による発光・表示機能を有する有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機EL素子は、ホール注入電極トリフェニルジアミン (TPD) などの低分子のホール輸送性材料を真空蒸着法等により薄膜とし、その上にアルミニウムノリノール錯体 (Alq3) などの低分子の蛍光物質を発光層として積層し、さらに Mg などの仕事関数の小さな金属電極 (電子注入電極) を形成した基本構成を有する素子で、10 V 前後の電圧で数千から数万 cd/m^2 ときわめて高い輝度を得られることで注目されている。

【0003】 一方で、高分子材料を用いた有機EL素子も報告されている。高分子材料を用いることにより、低分子材料で問題となる熱安定性の向上、塗布によるプロセスの簡略化等が可能となり、欧米を中心に研究開発が盛んである。

【0004】 高分子有機EL素子は共役高分子を用いた π 共役型と非共役高分子中に色素を分散した分子分散型に大別する事ができる。 π 共役型は、ケンブリッジ大学による発表 (Nature 347, 539-541, 1990) 以来、主に欧米を中心に研究され、現在では一昔前の低分子蒸着系に匹敵する高輝度の素子の作成も可能になってきた。しかしながら、 π 共役系の材料は、基本的に電流を流しやすい材料である為、低い電圧で発光させる事が可能であるが、逆に数千～数万 cd/m^2 といった高輝度領域での効率は低く、発熱も激しい。このため、デューティ (Duty) 駆動が必要となるパッシブマトリクスディスプレイ

等に用いることが難しい。

【0005】 一方で分子分散型は、1983年 (Polymer, Vol. 24, 748-754, 1983) と報告は早く、歴史的にも長い、低分子型、 π 共役型と比較すると 1/10 以下程度の特性しか得られていなかった。

【0006】 ところで、従来の有機EL素子では発光材料からの蛍光を利用している。材料が励起状態にあるときには、一重項状態が 25%、三重項状態が 75% を占めるため、従来の有機EL素子においては、三重項状態のエネルギーは熱となり発光には寄与しない。

【0007】 この三重項状態のエネルギーをEL発光に利用しようという試みがHoshino等により行われている (Appl. Phys. Lett. 69, 224-226 (1996))。さらにプリンストン大学のグループにより、より効率の良い素子が作成されている (Nature 395, 151-154, 1998)。この三重項発光材料を用いた素子は、従来の一重項からのみの発光を利用する有機EL素子に比べて数倍の輝度、効率を示す事が報告されている。しかしながら、低分子材料を用いた蒸着法により作成された素子であるため、熱安定性等の信頼性がとれない、複雑な素子構成であるためプロセスが複雑である等の問題がクリアできない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、三重項発光材料を有機ホスト材料、特に非共役高分子中にドーピングすることにより、熱安定性等の信頼性、高輝度領域での高効率化を同時に可能とする有機EL素子を実現することである。

【0009】

【作用】 分子同士が会合しやすく、エキシマーを形成しやすい π 共役高分子中へ三重項発光材料のドーピングを行うと、エキサイプレックスの形成や、再結合により、得られたエネルギーが π 共役高分子同士により形成されるエキシマレーへ移動してしまうことにより、三重項発光材料から効果的に光を取り出す事ができなかった。一方で有機ホスト材料、特にカルバゾールユニットを持つ好ましくは非共役高分子では、エキサイプレックスを形成せずに効果的に光を取り出すことが可能であり、輝度、発光効率は、従来の素子の 10 倍にも達した。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明の有機EL素子は、ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に有機ホスト材料とドーパントからなる発光層を有し、前記有機材料は非共役系の高分子材料であり、前記ドーパントは三重項状態からの燐光発光が可能な有機金属錯体であり、少なくともメンデレエフ周期律表のVIII族に属する金属イオンを含有するものである。

【0011】 このように、発光層を形成する有機ホスト材料に、好ましくはカルバゾール基を有する非共役系の高分子材料を用い、これに三重項状態からの燐光発光が可能なVIII族に属する金属イオンを含有する有機金属錯

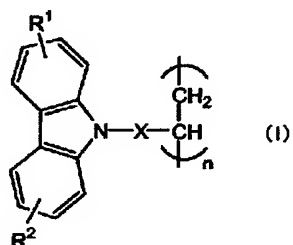
体をドーピングすることにより、極めて効率のよい発光を行うことができる。

【0012】有機ホスト材料としては、電荷輸送性を有し、特にホール輸送性を有するものが好ましい。

【0013】また、この高分子材料は、特にカルバゾール基を有することが好ましい。具体的には、下記一般式(I)で表されるカルバゾール化合物を挙げることができる。

【0014】

【化1】

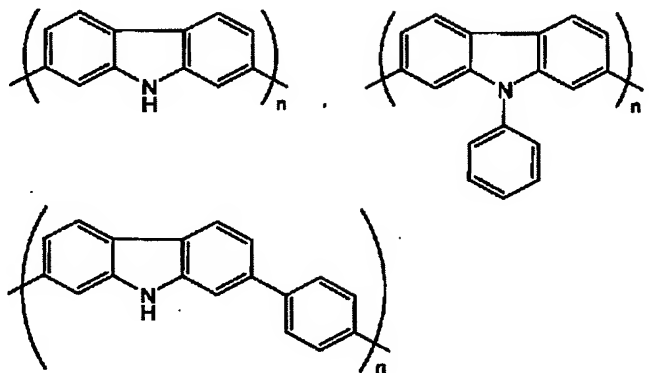
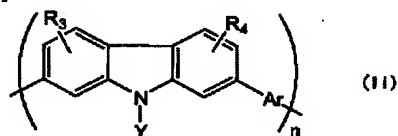


【0015】上記式(I)において、 R^1 、 R^2 は水素、または炭素数1～18のアルキル基を表し、Xは1～3環のフェニル基、またはアルキレン基を表す。式(I)で表される化合物の分子量は、好ましくは $M_w = 10,000 \sim 100,000$ である。 R^1 、 R^2 はさらに置換基を有していてもよい。

【0016】また、下記式(II)で表されるカルバゾール化合物であってもよい。

【0017】

【化2】



【0025】

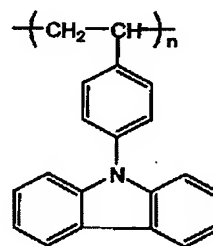
【0018】上記式(II)において、 R^3 、 R^4 は水素、または炭素数1～18のアルキル基を表し、Yは1～3環のフェニル基、アルキレン基、またはキシリレン基を表し、Arは1～4環のフェニル基を表し、特にベンゼン、アントラセン、ナフタセン誘導体が好ましい。 R^3 、 R^4 およびY、Arはそれぞれさらに置換基を有していてもよい。

【0019】X、Arで表されるフェニル基としては、特に単環のフェニル基が好ましい。

【0020】式(I)で表される有機ホスト材料である非共役系ポリマーとしては、特に下記式に示す繰り返し単位を有する高分子化合物が好ましい。

【0021】

【化3】



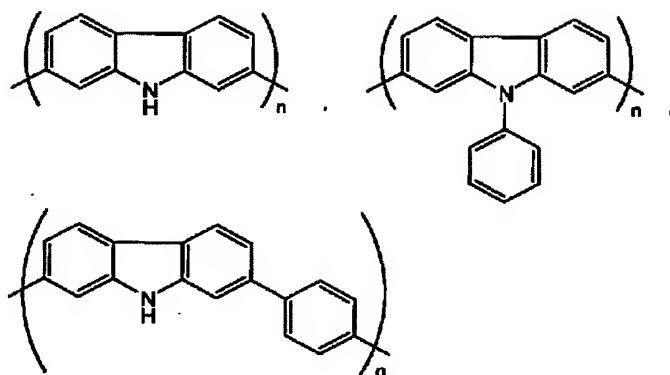
【0022】上記式において、好ましくは $M_w = 10,000 \sim 100,000$ である。このような非共役系高分子材料と、前記金属錯体を組み合わせることにより、その効果をより一層高めることができる。

【0023】式(II)で表される有機ホスト材料としては、特に下記に示すものが好ましい。

【0024】

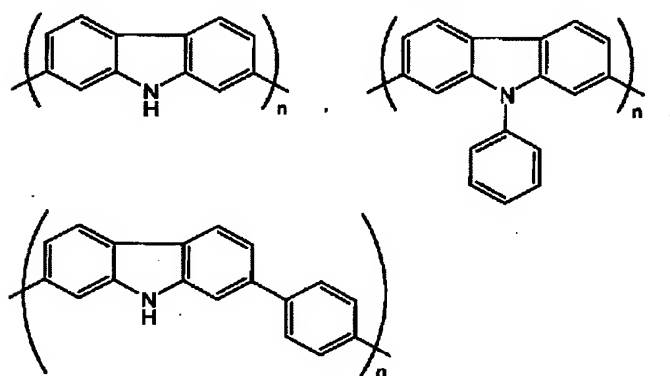
【化4】

【化5】



【0026】

【化6】



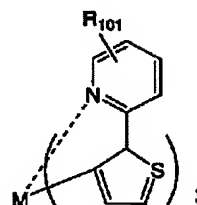
【0027】このような、有機ホスト材料のエネルギーギャップ E_g は2.4eV以上、特に2.9~3.6eV以上が好ましい。

【0028】本発明において、上記有機ホスト材料に3重項状態から燐光発光可能な化合物をドーピングする。燐光発光可能な有機化合物としては、3重項状態から燐光発光可能な有機金属錯体であって、少なくともメンデルの周期律表VIII族、つまりFe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、IrおよびPtから選択される金属イオン、好ましくはIrまたはPtイオンを含有する金属錯体である。

【0029】このような金属錯体としては、配位子として下記【化7】、【化8】で示されるものが好ましい。なお、下記式においてMは上記の中心金属を表わし、 R_{101} および R_{102} は特に限定されるものではないが、好ましくは炭素数1~3のアルキル基、アルコキシ基である。

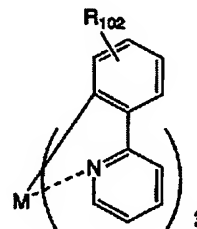
【0030】

【化7】



【0031】

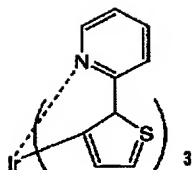
【化8】



【0032】このような錯体の具体的な構造としては、例えば下記に示すものが挙げられる。

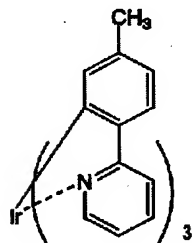
【0033】

【化9】



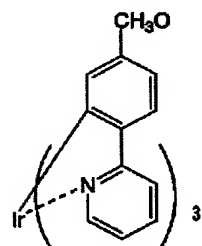
【0034】

【化10】



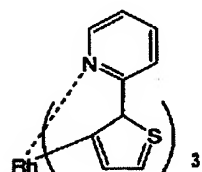
【0035】

【化11】



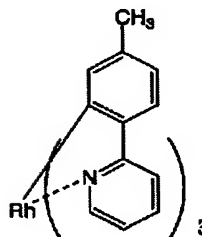
【0036】

【化12】



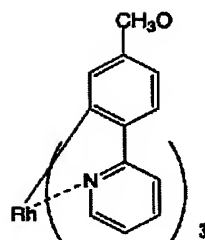
【0037】

【化13】



【0038】

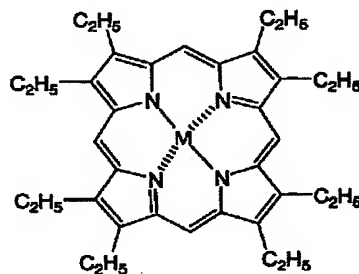
【化14】



【0039】また、下記に示す白金錯体 (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-Octaethyl-21H, 23H-porphine platinum) 等も好ましく、これらの中では特にイリジウム錯体: トリス (2-フェニルピリジン) イリジウム [Ir(ppy)₃] が好ましい。なお、下記式においてMは上記中心金属を表し、特にPtが好ましい。

【0040】

【化15】



【0041】これらの金属錯体の発光層における含有率は、全成分に対し好ましくは0.1～10 mol%、特に1～10 mol%である。

【0042】上記有機ホスト材料は電荷輸送性、好ましくはホール輸送性を有する材料である。有機ホスト材料がホール輸送性を有するとき、発光層に電子輸送性材料を混合してもよい。電子輸送性材料としては、従来の蒸着系に用いられている低分子の有機化合物が使用可能であるが、高分子材料でもよい。

【0043】具体的には、AlQ₃ (トリス (8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム)、BeQ₂ (ビス (8-ヒドロキシキノリン) ベリリウム)、Zn (B OZ) ₂ (亜鉛-ビス-ベンゾキサゾール)、Zn (B TZ) ₂ (亜鉛-ビス-ベンゾチアゾール)、Eu (D BM) ₃ (Phen) (トリス (1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオール) (モノフェナントロリン) ユーロビウム (III))、PBD (2- (4-ビフェニル) -5- (4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール)、Butyl-PBD (2-ビフェニル-5- (para-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール)、TAZ (1-フェニル-2-ビフェニル-5-para-tert-ブチルフェニル-1, 3, 4-トリアゾール) 等の1種以上を挙げることができる。

【0044】このような電子輸送性材料の含有率は、発

光層の全成分に対し10～50質量%、特に20～40質量%が好ましい。

【0045】上記発光層は、単独で形成されていてもよいし、複数層で構成されていてもよい。複数層で構成されている場合には、ホール輸送性の層と電子輸送性の層を別個に形成してもよい。また、膜厚方向に前記有機ホスト材料、あるいはその他の構成材料が濃度勾配を有していてもよい。複数層有する場合や濃度勾配を有する場合には、陰電極側に電子輸送性材料が、ホール注入電極側にホール輸送性材料が多く存在するようにするとよい。

【0046】発光層に用いる材料の電荷輸送能については、ホールドリフトモビリティで、 $10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が好ましく、より好ましくは $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である。また室温暗電導性で、 $10^{-11} \sim 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ が好ましく、より好ましくは $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ 以上である。

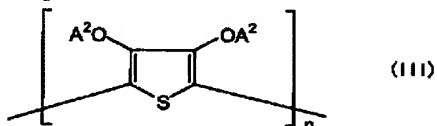
【0047】本発明の有機EL素子は、ホール注入電極と、上記発光層との間に電極界面改善層を有していてもよい。

【0048】電極界面改質層としては、ポリジオキシチオフェン類を含有する有機高分子層が好ましい。

【0049】上記ポリジオキシチオフェン類は、好ましくはポリアニオンの存在下でカチオン帯電していて、式(III)で表される構造単位を含有するものである。

【0050】

【化16】

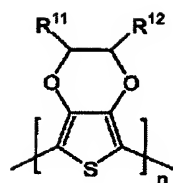


【0051】〔式中、A¹ および A² は、互いに独立して各々、置換もしくは未置換の炭素数1～14のアルキル基を表すか、あるいは一緒になって置換もしくは未置換の炭素数1～14のアルキレンを形成しており、そしてnは、2から10,000、好適には5から5000の整数を表す〕

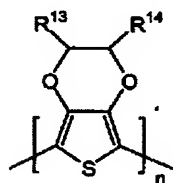
【0052】好適なカチオン性ポリジオキシチオフェン類は下記式(IIIa)または(IIIb)で表される構造単位を含有するものである。

【0053】

【化17】



(III-a)



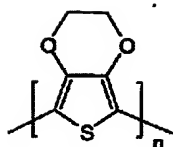
(III-b)

【0054】〔式中、R¹¹ および R¹² は、互いに独立して、水素、置換もしくは未置換の炭素数1～18のアルキル基、好適には炭素数1～10、特に炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、好適には炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～7のシクロアルキル基、好適にはシクロペンチル基またはシクロヘキシル基、炭素数7～15のアラルキル基、好適にはフェニル-炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、好適にはフェニル基またはナフチル基、炭素数1～18のアルキルオキシ基、好適には炭素数1～10のアルキルオキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-もしくはイソプロポキシ基など、または炭素数2～18のアルキルオキシエステル基を表し、そしてR¹³、R¹⁴ は、互いに独立して、両方が同時ではないが水素を表すか、あるいは各々が少なくとも1個のスルホネート基で置換されている炭素数1～18のアルキル基、好適には炭素数1～10、特に炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、好適には炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～7のシクロアルキル基、好適にはシクロペンチル基またはシクロヘキシル基、炭素数7～15のアラルキル基、好適にはフェニル-炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、好適にはフェニルまたはナフチル基、炭素数1～18のアルキルオキシ基、好適には炭素数1～10のアルキルオキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-もしくはイソプロポキシ基など、または炭素数2～18のアルキルオキシエステル基を表し、nは、2から10,000、好適には5から5000の数を表す〕

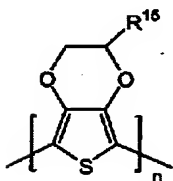
【0055】特に好適には、下記の式(IIIa-1)または(IIIb-1)で表される少なくとも1種のカチオン性もしくは帯電していない導電性化合物を含有する。

【0056】

【化18】



(IIIa-1)



(IIIb-1)

【0057】〔式中、 R^{15} は、上記 R^{13} 、 R^{14} と同義であり、 n は、2から10、000、好適には5から5000の整数を表す〕エレクトロクロミックポリジオキシチオフェンを含める。

【0058】上記ポリアニオンは、高分子カルボン酸、例えばポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸またはポリマレイン酸などのアニオン、または高分子スルホン酸、例えばポリスチレンスルホン酸およびポリビニルスルホン酸などのアニオンである。このようなポリカルボン酸およびポリスルホン酸は、また、ビニルカルボン酸およびビニルスルホン酸と他の重合性モノマー類、例えばアクリル酸エステルおよびスチレンなどから作られた共重合体であってもよい。

【0059】対イオンとしてポリスチレンスルホン酸のアニオンが特に好適である。

【0060】上記ポリアニオンを与えるポリ酸の分子量を好適には1000から2,000,000、特に好適には2000から500,000にする。このようなポリ酸またはそれらのアルカリ金属塩、例えばポリスチレンスルホン酸およびポリアクリル酸などは商業的に入手可能であるか、あるいは公知の方法で調製可能である

(例えばHouben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, E 20巻 Makromolekulare Stoffe, パート2, (1987), 1141頁以降参照)。

【0061】ポリジオキシチオフェン類とポリアニオン類の分散物を生じさせる時に要求される遊離ポリ酸の代わりに、また、上記ポリ酸のアルカリ金属塩と相当する量のモノ酸から成る混合物を用いることも可能である。

【0062】式(IIIb-1)の場合のポリジオキシチオフェン類は、その構造単位内に正電荷と負電荷を持つ。このようなポリジオキシチオフェン類の製造は例えばヨーロッパ特許出願公開第0440957号(＝米国特許第5300575号)などに記述されている。

【0063】このようなポリジオキシチオフェン類は酸化重合で得られる。その結果としてそれらは正電荷を取得するが、それらの価および位置を明確に測定するのは不可能であることから、それを式中には示していない。

【0064】これらの高分子化合物は溶媒中に溶解し、

塗布、キャストイング、ディッピング等により基板上に所望の高分子層を形成することができる。

【0065】これらの高分子化合物の溶媒としては、特に限定されるものではなく、公知の材料のものから好適なものを選択して用いることができる。具体的には、トルエン、キシレン、クロロホルム等の有機溶媒や、アルコール、水などを材料により使い分ければよい。

【0066】本発明において、有機EL構造体を形成する基板としては、非晶質基板たとえばガラス、石英など、結晶基板たとえば、Si、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InPなどがあげられ、またこれらの結晶基板に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また金属基板としては、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pdなどを用いることができ、好ましくはガラス基板が用いられる。基板は、光取り出し側となる場合、下記電極と同様な光透過性を有することが好ましい。

【0067】電子注入電極としては、低仕事関数の物質が好ましく、例えば、Cs、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えばAg・Mg (Ag: 0.1~50at%)、Al・Li (Li: 0.01~14at%)、In・Mg (Mg: 50~80at%)、Al・Ca (Ca: 0.01~20at%)、LiF (F: 40~60at%) 等が好ましい。電子注入電極は、上記配線電極と兼用してもよいし、別々に形成してもよい。電子注入電極は蒸着法やスパッタ法で形成することが可能である。

【0068】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、0.1nm以上、好ましくは1nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1~500nm程度とすればよい。

【0069】ホール注入電極は、通常基板側から発光した光を取り出す構成であるため、透明ないし半透明な電極が好ましい。透明電極としては、ITO(錫ドーパ酸化インジウム)、IZO(亜鉛ドーパ酸化インジウム)、ZnO、SnO₂、In₂O₃等が挙げられるが、好ましくはITO(錫ドーパ酸化インジウム)、IZO(亜鉛ドーパ酸化インジウム)が好ましい。ITOは、通常In₂O₃とSnOとを化学量論組成で含有するが、O量は多少これから偏倚していてもよい。

【0070】ホール注入電極は、発光波長帯域、通常350~800nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、特に60%以上であることが好ましい。通常、発光光はホール注入電極を通して取り出されるため、その透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度が得られなくなる傾向が

ある。ただし、一方のみから発光光を取り出すときには、取り出す側が上記以上であればよい。

【0071】ホール注入電極の厚さは、ホール注入を十分行える一定以上の厚さを有すれば良く、好ましくは50～500nm、さらには50～300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、製造時の膜強度やホール輸送能力、抵抗値の点で問題がある。

【0072】このホール注入電極層は蒸着法等によっても形成できるが、好ましくはスパッタ法により形成することが好ましい。

【0073】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために、素子上を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の侵入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N₂等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0074】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0075】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。

【0076】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは0.01～30wt%、より好ましくは0.1～5wt%である。

【0077】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0078】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0079】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルター

の特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0080】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0081】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0082】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0083】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）ナフトロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0084】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィー・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、基板上にホール注入電極と接する状態で形成される場合、ホール注入電極（ITO、IZO等）の成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0085】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0086】本発明の有機EL素子は、例えば、図1に示すように基板1/ホール注入電極2/電極界面改質層3/発光層4/電子注入電極5とが順次積層された順積層の構成となる。また、この積層順序を逆にした逆積層としてもよく、要求される性能や仕様などにより最適な積層構成とすればよい。

【0087】有機EL素子は、直流駆動やパルス駆動され、また交流駆動も可能である。印加電圧は、通常、2～30V程度である。

【0088】本発明の有機EL素子は、ディスプレイとしての応用の他、例えばメモリ読み出し/書き込み等に利用される光ピックアップ、光通信の伝送路中における中継装置、フォトカプラ等、種々の光応用デバイスに用いることができる。

【0089】

【実施例】＜実施例1＞ITO基板を中性洗剤、超純水、アセトン、エタノールの順に超音波洗浄した後、UV/O₃洗浄を行った。

【0090】ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェ

ン) -ポリスチレンスルホネート [Poly(3,4)ethylenedioxythiophen-polystyrenesulphonate(PEDOT/PSS)] をITO基板上にスピンコート法により50nm成膜した後、110℃にて1時間真空乾燥し、ホール注入電極を作成した。

【0091】ホール輸送性材料であるポリビニルカルbazol [Polyvinylcarbazole(PVK)] に電子輸送性材料として2-(4'-テルトーブチルフェニル)-5-(4'-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール [2-(4'-tert-Butylphenyl)-5-(4'-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole] を30wt%の割合で添加し、さらに三重項発光材料であるイリジウム錯体 (Ir(ppy)3) を1mol%の割合でドーピングし、トルエンに20mg/mlの濃度となるように溶解させた。この溶液をPEDOTを成膜したITO基板上にスピンコート法により100nm成膜し、50℃にて1時間真空乾燥し、発光層とした。

【0092】次いで、基板を真空装置内に固定し、槽内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した後、LiFを0.5nm、次いでAlを100nm蒸着し、電子注入電極および補助電極の陰極とした。

【0093】最後にガラス封止をして有機EL表示装置を得た。

【0094】この素子にITOを陽電極、Alを陰電極として電界をかけたところ、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で $2000\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度が得られた。最大電流効率は $23\text{cd}/\text{A}$ 、最高輝度は $25000\text{cd}/\text{m}^2$ に達した。

【0095】＜実施例2＞ホール輸送性材料としてPVKの代わりにポリビニルトリフェニルアミン [Polyvinyltriphenylamine] を用いた以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作成した。

【0096】この素子では $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で $1500\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度が得られた。最大電流効率は $15\text{cd}/\text{A}$ 、最高輝度は $17000\text{cd}/\text{m}^2$ に達した。

【0097】＜比較例1＞PEDOTの成膜までは実施例1と同様の手順で行った。

【0098】 π 共役高分子であるポリ(9,9-ジオクチルフルオレン) [Poly(9,9-dioctylfluorene)] 中に1mol%の濃度となるようにIr(ppy)3を添加しクロロホルム溶液に溶解した。この溶液を用いて、PEDOTを成膜したITO基板上にスピンコート法により100nm成膜した。

【0099】次いで、基板を真空装置内に固定し、層内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した後、LiFを0.5nm、次いでAlを100nm蒸着し、電子注入電極および補助電極の陰極とした。

【0100】最後にガラス封止をして有機EL表示装置を得た。

【0101】この素子では、Ir(ppy)3からの発光も確認できるが、ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン)

[Poly(9,9-dioctylfluorene)] とのエキサイプレックスからの発光が支配的になってしまっていた。このため、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で $100\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度しか得られず、最高輝度も $2000\text{cd}/\text{m}^2$ と低い特性となってしまう。

【0102】＜比較例2＞PEDOTの成膜までは実施例1と同様の手順で行った。

【0103】発光層として、ポリ(2-メトキシ、5-(2'-エチルヘキサオキシ)-1,4-フェニレンビニレン) [Poly(2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexoxy)-1,4-phenylenevinylene(MEH-PPV)] を使用し、Ir(ppy)3を1mol%の濃度で添加した。溶液にはキシレンを使用し、スピンコート法により100nm成膜した。

【0104】次いで、基板を真空装置内に固定し、層内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した後、LiFを0.5nm、次いでAlを100nm蒸着し、電子注入電極および補助電極の陰極とした。

【0105】最後にガラス封止をして有機EL表示装置を得た。

【0106】この素子では、MEH-PPVのバンドギャップが低いことから、Ir(ppy)3へエネルギー移動が起こらず、Ir(ppy)3からの発光は確認できなかった。また、ELスペクトルは、MEH-PPVからのものでもなく、MEH-PPVとIr(ppy)3とのエキサイプレックスからの発光であった。このため、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で $40\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度しか得られず、最高輝度も $250\text{cd}/\text{m}^2$ と低い特性となってしまう。

【0107】＜比較例3＞Ir(ppy)3の代わりに、クマリン6 [Coumaline6] をドーピング材料に用いた他は実施例1と同様にしてEL素子を作成した。

【0108】この素子の特性は、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で $60\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度しか得られず、最高輝度も $3000\text{cd}/\text{m}^2$ と低い特性となり、Ir(ppy)3を用いた素子と比べると、 $1/30$ 以下になってしまった。

【0109】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、三重項発光材料を高分子材料、特に非共役高分子中にドーピングすることにより、熱安定性等の信頼性、高輝度領域での高効率化を同時に可能とする有機EL素子を実現することができる。

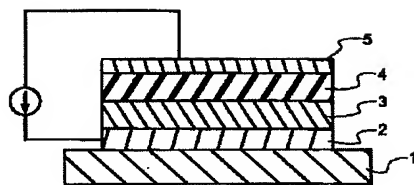
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の基本構造を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ホール注入電極 (陽電極)
- 3 電極界面改質層
- 4 発光層
- 5 電子注入電極 (陰電極)

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB14 CA01 CB01
DA01 DB03 DC00 EB00
5F041 CA45 CA47 CA91